# ⑲ 日本国特許庁(JP)

# ⑩特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報(A) 平1-229605

⑤Int. Cl. ⁴ 43/20 B 29 C 43/32 67/14 B 29 K 105:06

B 29 L

庁内整理番号 識別記号

④公開 平成1年(1989)9月13日

7639 - 4F7639-4F Z - 6363 - 4F

4F審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8頁)

型内多層塗膜形成方法 6)発明の名称

> 21)特 顧 昭63-57794

昭63(1988) 3 月11日 22出 願

愛知県小牧市三ツ渕字西ノ門878 大日本塗料株式会社小 井 聡 明 ②発 者 藤 牧工場内

愛知県小牧市三ツ渕字西ノ門878 大日本塗料株式会社小 司 米 健 72/発 明 渚 持

牧工場内

愛知県小牧市三ツ渕字西ノ門878 大日本塗料株式会社小 明 (2)発 明 者 Ш 本 義

牧工場内

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号 大日本塗料株式会社 创出 願 人

弁理士 中村 理 稔 外 4 名 倒代 人

#### 明 無

- 型内多層塗膜形成方法 1. 発明の名称
- 2. 特許請求の範囲

繊維強化プラスチック成形品の表面に多層塗膜 を形成する方法において、金型内にて、成形した 成形品表面に下塗塗料を注入し、下塗塗膜を形成 させた後さらに上塗塗料を注入し、少なくとも一 層以上の上塗塗膜を前記下塗塗膜上に形成させ、 しかる後成形品を金型から取り出すことを特徴と する型内多層塗膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は金型内多層塗膜の形成方法に関するも のである。

く従来の技術及びその解決すべき課題>

従来から繊維強化熱硬化性樹脂成形品は耐熱性、 剛性、機械的強度、成形性などに優れ、金属に代 る材料として広く使用されるようになってきた。

特にシートモールディングコンパウンド (SMC)、パルクモールディングコンパウンド (BMC)と呼ばれるガラス繊維強化熱硬化性ポ リェステル樹脂系コンパウンドの成形品は自動車 の外板用等に期待されている。しかしながら、こ れら成形品は巣穴、ピンホール、微小クラック、 波打ちなどの表面欠陥を有しており、その表面に 塗料を塗装しても塗膜にピンホール、フクレ、ヘ コミ等が発生しやすく、平滑な塗面が得難いとい う問題点があった。そのため、これら欠点を解決 する方法として型内被覆方法(インモールドコー ティング法;以下IMC法と言う)(例えば、

米国特許第3,184,527号、米国特許第4,076,788号等)が開発され、表面が平滑な塗膜を施すことが可能になった。ここで、1 M C 法とは嵌め合せ金型内で繊維強化プラスチック材料を成型した後、金型を開口し、該開口金型に下塗塗料を注入したるの更金型を密閉して、前記成形品の一層の硬化と下塗塗料の硬化が行なわれるまで成形温度にて金型を加圧下、密閉状態に保持することにより成形品の表面を被覆する方法である。

あった。

また、後塗装する方法も、塗装機、塗装ブース、 乾燥炉等の別途諸設備を必要とし、かつ多くの工 数、労力を必要とする等の問題点を有していた。

本発明はこのような現状に鑑み、鋭意検討した 結果、前記問題点を解消した、後盤装するための 前記諸設備を必要としない、IMC法による上盤 塗膜も含めた多層塗膜の形成方法を見出し、本発 明に到ったものである。

<課題を解決するための手段>

以下本発明の型内多層塗膜の形成方法について詳細に説明する。

例えば、ガラス繊維強化熱硬化性コンパウンド (例えばSMC、BMC)を嵌め合せ金型内で加 熟成形し、ほぼ硬化した段階で金型を膜厚約20 ~ 4 0 0 μの下塗塗膜が得られるよう上下金型間 にわずかなギャップを与え開口する。次いで下塗 塗料を開口した金型内に射出注入し、再度金型を 密閉し、下塗塗料が充分かつ均一に成形品表面を **覆い、浸透するよう約20~200kg/cmの圧力** をかける。同時に下塗塗料及び成型品が硬化する よう約100~180℃、数十秒~数分間加熱す る。このようにして下途塗膜が、後述する上塗塗 料を注入した際上塗塗料が下塗塗膜と層転換し成 形品表面まで含浸しない程度にまで硬化が進んだ 後(好ましくは、ほぼ完全に硬化した後)、再び 金型を膜厚約20~200µの上塗塗膜が得られ るよう開口する。以下同様にして開口した金型内 に上塗塗料(なお、本発明でいう上塗塗料とは、 前記下塗塗膜上に塗膜を形成する塗料を意味し、 通常下塗塗膜上に必要に応じ塗布する中塗塗料も 本発明では上塗塗料に含めるものとする。)を射 出注入し、再度金型を密閉し、加圧下で、加熱硬化させる。さらに必要に応じこの操作を繰り返し 第二上塗塗膜、第三上塗塗膜、・・・を形成し 多層塗膜を形成する。

なお、本発明においては、上下金型を開口しないで、加圧された密閉状態の金型内に塗料を開出された密閉状態の金型内に塗料を開出されているような、ハイブレッシャーインジェクションプロセス等も利用出来る。特にことで対して、次の上で変換料を射出注入するまでの時間間隔を短縮出来るので好適である。

このようにして金型内にて成形品表面に多層塗膜を形成させた後、最終的に金型を開き、被覆成形品を取り出す。

本発明において使用される下塗塗料は従来から公知の型内被覆用塗料が利用出来、例えば、特開昭54-139962 号、特開昭55-65511号、特開昭55-154114号、特開昭57-140号、特開昭 5 7 - 1 4 6 2 7 号、特開昭 5 7 - 3 1 9 3 8 号、特開昭 5 7 - 1 4 6 2 7 号、特開昭 5 7 - 3 1 9 3 8 号、特開昭 5 7 - 2 1 2 4 6 7 号、特開昭 6 0 - 2 1 2 4 6 7 号、特開昭 6 0 - 2 1 2 4 6 7 号、特開昭 6 0 - 2 1 2 4 6 7 号、特開昭 6 0 - 2 1 2 4 6 7 号、特開昭 6 0 - 2 1 2 4 6 7 号、特開昭 6 1 - 3 5 2 1 9 号等の公開公報に記載の型内被覆用塗料等が挙げられるが、特に以下に説明する塗料が、密着性、貯蔵安定性、作業性等がよいので好適である。

すなわち、

- (A) (i) (a) 有機ジイソシアネート、 (b) 有機ジオール及び (c) ヒドロキシアルキルアクリレート とはヒドロキシアルキルメタクリレートとの、未反応の N C O 基を実質的に含まない反応生成物であるウレタンアクリレート化合物100重量部に対して、
  - (ii) エポキシ化合物と不飽和カルポン酸の反応生成物である、不飽和二重結合を有するエポキシアクリレート化合物 20~500重量部と、
  - (iii)カルポキシル基を有するアクリレート又

いでほとんどの遊離イソッテネート基が反応するまでヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを 反応させることにより製造することが出来る。 なお、有機ジオールとヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート の割合は、後者1モルに対し、タ ) で 1 ~ 0.5 モル程度が適量であり、またウレタファクリレート 化合物の重量平均分子量は約500~10.000が適当である。

なお、前記有機ジイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェールジイソシアネート等の通常塗料用に使用されている有機ジイソシアネートが使用出来るが、特にトルエンジイソシアネートの2、4ーおよび2、6ー異性体の混合物が有用である。

前記有機ジォールとしてはエチレングリコール、 プロピレングリコール、ジエチレングリコール、 ポリエチレングリコール、ボリプロピレングリコ ール等のアルキレンジオール、ジカルボン酸又は その無水物のジェステル反応生成物であるジェス はメタクリレートモノマー 0.5~50重量部と、

(iv) 上記以外の少なくとも一種の共重合可能 なエチレン不飽和モノマー20~200重量 部と、

を配合した結合剤混合物100重量部、

- (B) 充填剤30~300重量部、
- (C) 過酸化物重合開始刻1~5重量部、
- (D) 過酸化物重合開始剤用の促進剤 0.0 1 ~ 1.0重量部

テルジオールが代表的なものとして挙げられる。 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとし ては、

(但し、Rは-H又は-CH,、nは2~8の正数)で示される化合物が有用である。

このようなウレタンアクリレート化合物は得られる下塗塗膜の柔軟性、伸び性、成形品に対する 密着性などの性質に関与する。

次に結合剤(A)の構成成分である(ii)成分のエポキシアクリレート化合物はエポキシ化合物と不飽和カルポン酸とをエポキシ基1当量当り、カルボキシル基当量0.5~1.5となるような割合で、通常のエポキシ基への酸の開環付加反応によって製造させた、重量平均分子量約300~

2,000の化合物である。

前記不飽和カルポン酸としてはアクリル酸、メ タクリル酸が代表的なものとして挙げられる。 エポキシ化合物としてはピスフェノールA型エポキシ、フェノール性ノポラック型エポキシ等が 代表的なものとして挙げられる。

このようなエポキシアクリレート化合物は、得られる下塗塗膜の剛性、耐溶剤性などの性質に関与する。

エポキシアクリリート化合物の配合量は前記 (i)成分100重量部に対し20~500重量部が適当である。エポキシアクリレート化合物の配合量が前記範囲より少いと、得られる下塗塗膜の耐溶剤性及び上塗り鮮映性が低下する傾向にある。 で発達性が低下する傾向にある。

次に結合剤(A)の構成成分である(iii)成分のカルボキシル基を有するアクリレート又はメタクリレートモノマーとしては、βーアクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、βーアクリロイルオキシエチルハイドロゲンサク

の成形品との密着性が多少悪くなる傾向にあり、逆に多過ぎると下塗塗膜の硬化時間が著しく長くなるので好ましくない。 なお、加圧、加温条件等を適宜調整することにより (iii) 成分は省略してもよい。

次に結合剤(A)の構成成分である(iv)成分の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとりてい、例えばスチレン、αーメチルスチレン、クロルスチレン、ピニルトルエン、ジピニルベンゼン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、トリメチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。

共重合可能なエチレン性不飽和モノマーの配合量は前記(i)成分100重量部に対し20~200が適当であり、この範囲で適度な硬化特性と粘性を有する下塗塗料が得られる。

(A)成分の結合剤は以上の(i)~(iv)成

カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートモノマーの配合量は前記(:)成分100重量部に対し0.5~50重量部が適当である。カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートモノマーの配合量が前記範囲より少ないと得られる下途速度

分を主成分としてなるものである。

次に(B)成分である充填剤としては炭酸カルシウム、タルク、シリカ、クレー、マイカ、硫酸パリウム、水酸化アルミニウム等が代表的なものとして挙げられる。

次に(C)成分である過酸化物重合開始剤は前記(A)成分を重合又は架橋させるために使用され、適用する直前に他の成分と混合使用するものである。

過酸化物重合開始剤としては、ターシャリーブ チルパーオキシペンゾエート、ターシャリーブチ ルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ラウロイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、1.1-ピス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3.3.5-トリメチルシクロヘキサン等が代表的なものとして挙げられる。

過酸化物重合開始剤の配合量は前記(A)成分 100重量部に対し1~5重量部が適当である。

次に(D)成分である促進剤は過酸化物重合開始剤用に使われ、具体的にはナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉛等が代表的なものとして挙げられる。

促進剤の配合量は前記 (A) 成分 1 0 0 重量部 に対し 0.0 1 ~ 1.0 重量部が適当である。

好ましい下塗塗料は以上説明した(A)~(D)成分を必須成分して含むものからなるが、その他必要に応じて各種着色顔料、導電性顔料、改質樹脂、離型剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、表面調整剤、可塑剤等を配合することが出来る。

付加反応やポリオールとイソシアネートのウレタン反応、などによる硬化機構を有する樹脂が採用できるがその被覆成形品の用途、目的に応じて上途塗料を選択すればよい。

前記ポリエステルアクリレートは水酸基を末端 に有するポリエステルポリオールと不飽和カルポ 着色顔料としては例えば酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、カーボンブラック等が挙げられる。

導電性顔料としては例えば導電性カーボンブラックグラファイト、銅、ニッケル、白金、パラジウム等が挙げられる。

改質樹脂は、前記(A)成分と相溶性のよいことが必要であるが、例えば耐チッピング性を向上させる目的でポリメチルメタクリレート、飽和ポリエステル等が挙げられる。

離型剤としては例えば Zelec UN® (デュポン 社製)、大豆油レシチン、ステアリン酸亜鉛等が 挙げられる。

重合禁止剤としては例えばハイドロキノン、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコール 等が挙げられる。

次に本発明に於て使用される上塗塗料は金型内で硬化塗膜を形成するため原則として無溶剤系の塗料を用いる。

塗腹形成において、不飽和二重結合のラジカル

不飽和二重結合を含む樹脂系は過酸化物重合開始剤により重合又は架橋する。過酸化物重合開始剤は前記下塗塗料で用いるものと同じものが使用できる。過酸化物重合開始剤の配合量は樹脂 100部に対し0.5~5重量部が適当である。さらにナフテン酸コバルトのような有機金属塩系の促進剤の使用も可能である。

ウレタン硬化系はイソシアネート末端を有する 化合物と水酸基を有するポリオール化合物を混合

することにより常温から加熱硬化まで巾広い温度 域での硬化が可能である。但し、これらの組成物 はいずれも使用直前にイソシアネートとポリオー ルを混合する2液混合型塗料であり、ややその作 業性に難点がある。実際には金型に注入する直前 にこれらの2液を正確に秤量し混合する装置が必 要である。

イソシアネート末端を有する化合物としてはイ ソシアネート基と水酸基を有する化合物をイソシ アネート基過剰で反応させたイソシアネートプレ ポリマーと呼ばれるものである。前記イソシアネ - ト基を有する化合物としてはトルエンジィソシ アネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、 イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ イソシアネートなどの有機ジイソシアネートが使 用できる。前記水酸基を有する化合物は分子中に 水酸基を2個以上持つグリコール類やポリエステ ルポリオール、ポリエーテルポリオール、アリル ポリオールなどがある。また現在市販されている ジイソシアネートを三量体化させたビューレット

ポリマーとして使用できる。 イソシアネートプレポリマーと混合して使用す る前記ポリオール化合物はポリエステルポリオー ル、アリルポリオール、ポリエーテルポリオール、

タイプのイソシアネートやイソシアヌレート環を

有するイソシアネートなどもイソシアネートプレ

ポリブタジェンポリオールなど分子の末端又は側 鎖位に水酸基を有する化合物である。

イソシアネートプレポリマーとポリオール化合 物の混合比率はモル比でNCO/OH比 0.5~ 1.5 好ましくは 0.8~1.3 の範囲である。

これらの反応を加速するため有機スズ化合物な どの金属触媒やアミン化合物なども触媒として用 いることが可能である。

またイソシアネート化合物と反応しうる脂肪族 又は芳香族アミンなどもポリオール化合物と混合 または単独で使用が可能である。

上塗塗料は以上の樹脂成分を必須成分として、 その他各種着色顔料、金属顔料、導電性顔料、体 質顏料、改質樹脂、離型剤、重合禁止剤、紫外線

吸収剤、表面調整剤、可塑剤等を配合することが できる。

これらはいずれも前記下塗塗料の項で述べた原 料類が使用できる。

本発明の方法により得られる被覆プラスチック 成形品は、各種用途に利用出来、例えば自動車、 二輪車等の輸送車輌、農業機械、建設機械、住設 機器、建材、通信機器、航空機、船舶、電化製品 等の各種部品が代表的なものとして挙げられる。 <発明の効果>

本発明の方法により得られる効果は、大きく分 けると(1)意匠性、(2)性能、機能性、(3)コスト、エ 数の3点である。

# (1) 意匠性

使用用途に応じて上塗塗膜を選択することに より種々の意匠性を発揮することが可能となる。 例えば自動車部品に適用する場合、第一上塗 **塗膜としてアルミ粉、ステンレス粉あるいは鱗** 片状パール顔料を含む塗料で形成し、次いで第 二上塗塗膜として顔料を全く含まないか、もし

くは少量の着色顔料を含むクリヤー塗料で形成 することにより、金属感や真珠光沢のある外観 が得られる。

また第一上塗塗膜とし着色顔料を含むソリッ ド塗料で形成し、次いで第二上塗塗膜として前 記クリヤ塗料で形成することにより、肉持感、 鮮映性のある外観が得られる。

#### (2)性能、機能性

本発明の方法はプラスチックの成形から最終 上塗塗膜形成まで全て同一金型内で行なうため、 従来方法の如く各間相互の各種制限を、さほど 受けず、それ故各材料は、用途に応じて必要と する性能、機能を有するものを独立して選択す ることが出来る。

すなわち、プラスチック成形材料は表面性状 を考慮せず、速硬化、機械的強度、軽量化など の性能、機能を重点に材料選択が出来、下塗塗 膜は例えば耐チッピング性、平滑性、電気的特 性等を満足する下塗塗料を選択すればよく、ま た上塗塗膜は例えば耐候性、耐水性、耐衝撃性、 耐摩耗性、耐污染性、耐薬品性、硬度、電磁波 シールド性等を満足する上塗塗料を選択すれば よい。

例えば自動車外板に使用する場合、下塗塗膜 または中塗塗膜として飛石によるチッピング防 止を重視し、軟質の弾性塗膜を、また上塗塗膜 として耐候性や硬度のある塗膜を形成させるこ とにより自動車外板としての要求性能が達成さ れる。

#### (3) コスト、工数

従来法の如く、IMC法により得られた製品 を別途手段により後塗装する必要がないので塗 装機、塗装ブース、乾燥炉等の別途諸設備が不 要であり、また後塗装に係る多くの作業工程、 例えば塗装欠陥を補修するパテウメ、サンディ ング、シーラー塗装などの工程を省略すること が出来、それ故塗装完成品を得るまでのコスト や工数を大巾に削減出来る。

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説 明する。なお、実施例中「部」、「%」は重量基

準である。

実施例で使用した塗料は以下の組成からなるも のである。

#### <下塗塗料1>

注1) ウレタンアクリレート化合物 1 0 0 部 エポキシアクリレート化合物 5 0 部 β – メ タ ク リ ロ イ ル オ キ シ エ チ ル ハ イ ド ロ ゲ ン サ ク シ ネ ー ト 5 部 6 0 部 スチレン

炭酸カルシウム 2 0 0 部 コバルトオクトエート 2 部

0.5 部 非中和性リン酸塩アルコール ターシャリーブチルカテコール 0.03部

注1)「NKエステルU-200A」

(新中村化学社製)

注2) 「NKエステル EPM-800」

(新中村化学社製)

## <上塗塗料1>(軟質ペース)

ウレタンアクリレート化合物 5 0 部 注4) エポキシアクリレート化合物 100部 スチレン 5 0 部

タルク 1 0 0 部

酸化チタン 5 0 部 コバルトオクトエート 3 €3

非中和性リン酸塩アルコール 0.5部

ターシャリーブチルカテコール 0.01部

注3) 「NOPCOCURE SE-EX7042」

(サンナプコ社製)

注4)「リポキシ F910」(昭和高分子社製)

#### < 上塗塗料 2 > (電磁波シールドペース) 注1)

ウレタンアクリレート化合物 4 0 88 注2) エポキシアクリレート化合物 4 0 部

スチレン 2 0 部

ニッケル粉末 1 2 0 188

コバルトオクトエート 1 部

非中和性リン酸塩アルコール 0.2部

ターシャリーブチルカテコール 0.005部

# 

注 5) ウレタンアクリレート化合物で 1 0 0 部

スチレン 3 0 सि

メチルメタクリレート 10部

#### 酸化チタン

5 0 部 コパルトオクトエート 1 部

非中和性リン酸塩アルコール

0.01部

0. 2 部

ターシャリーブチルカテコール 注5)「NKエステル4HA」

(新中村化学社剪)

# < 上 塗 塗 料 4 > ( ク リ ヤ ー )

ウレタンアクリレート化合物

注 6) アクリルレジン 5 0 部

スチレン

2 0 部

1 0 部

1 0 0 部

メチルメタクリレート コバルトオクトエート

1 部

非中和性リン酸塩アルコール

0.2 部

ターシャリーブチルカテコール

0.01 = 3

5 0 部

注6)「アクリシラップ SY-107」

(三菱レーヨン社製)

リレート化合物 100部 注1)

ウレタンアクリレート化合物

スチレン 2 5 部

なお、各層に使用した塗料及び得られた塗膜性

能は第1表に示す通りである。

メチルメタクリレート

5 部

した。

アルミニウム粉末

3 6 部

コバルトオクトエート

1 部

非中和性リン酸塩アルコール

0.2部

ターシャリーブチルカテコール 0.01部

## 実施例1~5

上型 1 5 0 ℃、下型 1 4 5 ℃に加熱された、 1 5 × 3 0 cm 平板の金型内に、 S M C [「ポリマ ールマットXZZ-5026」(武田薬品工業社 製)〕を、得られる成形品が3mm厚になる量置き、 成形圧100kg/cdにて90秒間成形した。

次いで金型の圧を一担解除し、SMC成形品と 金型の間に前記塗料100部に対し、ターシャリ ープチルバーペンゾエート1.5部の割合で混合し た液を注入し、再び金型に圧を加え、 3 0 kg/cd で約40秒間保持し、下塗塗膜を硬化せしめ、再 び金型の圧を解除し、さらに前記上塗塗料を注入 して所定時間圧をかけたまま保持し、上塗塗膜を 硬化せしめた。この手順で第3層目塗膜を形成さ せた後金型より多層塗膜を施した成型品を取り出

第 1 表

を料 (注1) 光沢 85 (料 4 95	注2) 付着性 100 100 100 100	注3) 耐チッピング性 良 良	7 5 % 8 5 %	体積固有抵抗	目的・効果 一般美 装 高外観耐候性
<b>₽ 4</b> 9 5	100		-		
1 9 5	100/	良	8 5 %		高外額耐候性
	1 1 1 1 1			ļ	1
<b>*</b> \$ 4	100/	4	8 7 %	<u> </u>	メタリック観
μ) 98	100	<b>良</b>			耐候性
186	100	倭	7 7 %		チッピング性
<b>*</b> 3	100	良	78%	10−¹Ω cm	電磁波シールド
)	) µ) 料 3 8 1	(μ) 86 100 *43 81 100	(100 株3 81 100 良	(1 m) 8 6 10 0 を 1 1 m	(μ) 86 (100 tr. 178 (178 (178 (178 (178 (178 (178 (178

- 注1) 60 鏡面光沢
- 注2) ゴバン目試験
- 注3) 7号砕石 500gを空気圧4kg/cdで射出し、塗膜に激突させた後の塗膜状態
- 注4) サンシャイン・ウェザオ・メーター1000時間後の光沢保持率